

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019235

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-425665
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日
Date of Application:

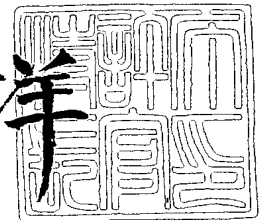
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 5 6 6 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 5 6 6 5]

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 1 2 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03832-010
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 研究開発
 センター
 【氏名】 藤本 悦男
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社
 【氏名】 森川 宏平
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社
 【氏名】 篠田 晶子
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社
 【氏名】 藤原 嘉夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧村 浩次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高畑 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9815946

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

架橋性モノマーを1種以上用いて重合させた後にフタロシアニン骨格を結合させてなる架橋ポリマー。

【請求項 2】

架橋ポリマーの架橋度が、1%以上であることを特徴とする請求項1に記載の架橋ポリマー。

【請求項 3】

フタロシアニン骨格を架橋ポリマー内に、5~1000 μ モル/g乾燥重量の割合で結合していることを特徴とする請求項1または2記載の架橋ポリマー。

【請求項 4】

フタロシアニン骨格と架橋ポリマーの間との結合が、共有結合のみを介した結合であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 5】

フタロシアニン骨格と架橋ポリマーとを結合させる際、フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの間の反応として、活性水素をもつ基と活性水素と反応する基との反応を利用して互いに結合させることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 6】

フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素と反応する基を有しており、架橋ポリマーが活性水素をもつ基を有していることを特徴とする請求項5に記載の架橋ポリマー。

【請求項 7】

フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素をもつ基を有しており、架橋ポリマーが活性水素と反応する基を有していることを特徴とする請求項5に記載の架橋ポリマー。

【請求項 8】

活性水素をもつ基が水酸基、アミノ基、チオール基であることを特徴とする請求項5~7のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 9】

活性水素と反応する基が、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、ジハロゲノベンゾチアゾール、アルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする請求項5~8のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 10】

架橋ポリマーのBET比表面積が10 m^2/g 以上であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 11】

架橋ポリマーが、活性水素をもつ基もしくはその前駆体、あるいは活性水素と反応する基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いて重合させて製造した架橋ポリマーであることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 12】

フタロシアニン骨格が、無金属フタロシアニン、または銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛もしくはアルミニウムの金属を含有するフタロシアニンから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の架橋ポリマー。

【請求項 13】

活性水素をもつ基と活性水素と反応する基とを反応させることを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の架橋ポリマーの製造方法。

【請求項 14】

請求項1~12のいずれかに記載の架橋ポリマーをバインダーに保持させてなる吸着成

型体。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の架橋ポリマーの 1 種類以上を、バインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 に記載の吸着成型体をバインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。

【請求項 1 7】

化合物分離用具が、固相抽出用または液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー用のカラム、カートリッジ、フィルター、プレート、もしくはキャピラリー、あるいは薄層クロマトグラフィー用プレートである請求項 1 5 または 1 6 に記載の化合物分離用具。

【請求項 1 8】

請求項 1 5 ～ 1 7 のいずれかに記載の化合物分離用具を用いて溶液中または気体中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着あるいは分離することを特徴とする多環系有機物質の処理法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フタロシアニンが結合した架橋ポリマーおよびそれを用いる多環系有機物質の処理法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は環境、食品などに微量に混在する多環系有機物質の除去・分析に有用なフタロシアニン骨格を架橋ポリマーに化学結合させたポリマーに関する。さらには、本発明はフタロシアニンが結合した架橋ポリマーを吸着剤として用いることにより、溶液中に混在する多環系有機物質、特に変異原性物質を選択的に吸着、脱着あるいは分離する方法ならびにそれに使用する用具に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、環境、食品などに微量に混在する変異原性物質が注目され、これらの物質の除去技術ならびにその分析技術の開発はきわめて重要な課題となっている。

【0 0 0 3】

このような変異原性物質の選択的な吸着除去ならびに脱着分離に有用な処理法として、たとえば特公昭61-13481、特公昭62-1540号公報に記載の方法が知られている。これらの方法は、セファロースのような多糖類、紙、木綿などのセルロースおよび羊毛、絹、ナイロンなどのポリアミドのような天然高分子または有機材料にフタロシアニン骨格を化学結合させたものを吸着剤として用いるものである。しかし、そうした吸着剤は多孔質ではなく、表面積が小さいためにフタロシアニン骨格をもつ化合物の導入が制限され、またその吸着容量が少ないという欠点があった。

【0 0 0 4】

特公昭64-7817、特公平4-698にはイオン交換樹脂にフタロシアニン骨格を担持した系が開示されているが、これらはpHの影響を受けやすいという欠点があった。

【0 0 0 5】

また、特公平6-15036、特開平4-148860号公報には、シリカゲル、ガラスビーズなどにフタロシアニン骨格を担持させた系が開示されている。これらの場合、残存シアノール基、残存微量金属の影響を受けやすく、残存物の影響を回避するための操作が煩雑となるという欠点があった。

【0 0 0 6】

今後、除去処理などの対象とすべき化学物質の種類が増加や、より希薄な濃度で混在している化学物質の検出・分析への対応を求められることが予想され、処理条件の多様化や処理速度の向上が望まれている。

【特許文献1】 特公昭61-13481号公報

【特許文献2】 特公昭62-1540号公報

【特許文献3】 特公昭64-7817号公報

【特許文献4】 特公平4-698号公報

【特許文献5】 特公平6-15036号公報

【特許文献6】 特開平4-148860号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

本発明は、フタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーを提供することを課題の一つとする。さらに、本発明の架橋ポリマーを用いることにより、多環系有機物質の吸着能力が高く、またpHなどの影響を受けにくく、機械的強度に優れる分離剤を提供することを課題の一つとする。これらの分離剤はたとえば分析の前処理剤、高速液体クロマトグラフィーカラム用の充填剤、吸着剤などとして使用することができることを提案する。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明者らはこれらの課題を解決するために検討を進めた結果、特定のモノマーを用いて重合させた架橋性のポリマーにフタロシアニン骨格を有する化合物を化学結合（好ましくは共有結合のみ）させることにより、多環系有機物質の吸着能力が高い、フタロシアニン骨格を有する架橋ポリマーを得ることに成功し、本発明を完成させた。得られた架橋ポリマーは、pHなどの影響を受けにくく、架橋しているために強度が高く、分離剤として有用である。

【0009】

すなわち、本発明は下記の項目からなる。

[1] 架橋性モノマーを1種以上用いて重合させた後にフタロシアニン骨格を結合させるなる架橋ポリマー。

[2] 架橋ポリマーの架橋度が、1%以上であることを特徴とする[1]に記載の架橋ポリマー。

[3] フタロシアニン骨格を架橋ポリマー内に、5~1000 μ モル/g乾燥重量の割合で結合していることを特徴とする[1]または[2]に記載の架橋ポリマー。

[4] フタロシアニン骨格と架橋ポリマーの間との結合が、共有結合のみを介した結合であることを特徴とする[1]~[3]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[5] フタロシアニン骨格と架橋ポリマーとを結合させる際、フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの間の反応として、活性水素をもつ基と活性水素と反応する基との反応を利用して互いに結合させることを特徴とする[1]~[4]に記載の架橋ポリマー。

[6] フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素と反応する基を有しており、架橋ポリマーが活性水素をもつ基を有していることを特徴とする[5]に記載の架橋ポリマー。

[7] フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素をもつ基を有しており、架橋ポリマーが活性水素と反応する基を有していることを特徴とする[5]に記載の架橋ポリマー。

[8] 活性水素をもつ基が水酸基、アミノ基、チオール基であることを特徴とする[5]~[7]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[9] 活性水素と反応する基が、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、ジハロゲノベンゾチアゾール、アルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする[5]~[8]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[10] 架橋ポリマーのBET比表面積が10 m^2/g 以上であることを特徴とする[1]~[9]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[11] 架橋ポリマーが、活性水素をもつ基もしくはその前駆体、あるいは活性水素と反応する基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いて重合させて製造した架橋ポリマーであることを特徴とする[1]~[10]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[12] フタロシアニン骨格が、無金属フタロシアニン、または銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛もしくはアルミニウムの金属を含有するフタロシアニンから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする[1]~[11]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[13] 活性水素をもつ基と活性水素と反応する基とを反応させることを特徴とする[1]~[12]のいずれかに記載の架橋ポリマーの製造方法。

[14] [1]~[12]のいずれかに記載の架橋ポリマーをバインダーに保持させてなる吸着成型体。

[15] [1]~[12]のいずれかに記載の架橋ポリマーの1種類以上を、バインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。

[16] [14]に記載の吸着成型体をバインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。

[17] 化合物分離用具が、固相抽出用または液体クロマトグラフィーまたはガスクロマ

トグラフィー用のカラム、カートリッジ、フィルター、プレート、もしくはキャピラリー、あるいは薄層クロマトグラフィー用プレートである[15]または[16]に記載の化合物分離用具。

[18] [15]～[17]に記載の化合物分離用具を用いて溶液中または気体中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着あるいは分離することを特徴とする多環系有機物質の処理法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明に係る架橋ポリマーの形状として任意の形態であってよく、具体的には球形粒子や破碎粒子であり、また用途によっては膜、シート、不織布などの繊維状または塊状連続体などの形態でも好適に利用できる。このための重合方法も、可能な範囲ならば特に限定はされない。たとえば、適当な容器内で塊状重合させて得られる重合体をそのまま、あるいは適当な大きさに破碎して使用してもかまわない。さらには、その容器ごとそのまま分離用具として使用可能な場合もありうる。

【0011】

本発明に使用する架橋ポリマーを製造する際には、下記の(A)または(B)のいずれかの重合性モノマーを使用する。これらは、(A)(B)の両者を用いる必要はないが、一方の性質を有するモノマーは、複数の種類を使用してもよい。ここに「架橋ポリマー」とは、これらのモノマーを重合してなり、架橋を有する重合体である。

(A) 活性水素をもつ基またはその前駆体を有するモノマーであり、これを1種類以上使用する。活性水素をもつ基の例としては、水酸基、アミノ基、チオール基などが挙げられる。

(B) 活性水素と反応する基またはその前駆体を有するモノマーであり、これを1種類以上使用する。活性水素と反応する基の例としては、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、ジハロゲノベンゾチアゾール、アルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートなどが挙げられ、好ましくはアルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートが挙げられる。

【0012】

さらに、本発明では、(C) 架橋性ビニル系モノマー（ここにビニル系とは重合性の炭素炭素二重結合を有することを意味する。）を補充的に用いるが、(A)または(B)が、重合性基を二つ以上有し、かつ、架橋性を有している場合には、必ずしも(C)を添加しなくともよい。

【0013】

また、(A)または(B)として前駆体を有するモノマーを使用した場合には、重合後に、けん化などの適当な方法により、該前駆体部分を、活性水素をもつ基または活性水素と反応する基に変換する。これにはたとえば、エポキシ環を加水分解したり、酢酸ビニルをアルカリでけん化して水酸基を導入する方法、またクロルベンジル基をGabriel合成によりアミノベンジル基に変換する方法などが挙げられる。

【0014】

(A) 活性水素をもつ基またはその前駆体を有する特定のモノマーの具体例としては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、p-アセトキシスチレン、p-tert-ブチルオキシスチレン、酢酸ビニルなどを挙げることができる。これらを単独または2種以上を組み合わせ使用して使用する。この中で、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどは、架橋性の性質も併せ持つモノマーである。

【0015】

(B) 活性水素と反応する基またはその前駆体を有する特定のモノマーの具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、*o*-、*m*-、*p*- (クロルメチル) スチレン、無水マレイン酸などをあげることができる。これらを単独または2種以上を組み合わせる使用とする。

【0016】

(C) 架橋性ビニル系モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、ジビニルフェノールのようなポリビニル芳香族系単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレートのような多価アルコールポリ(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ジアリルエーテル、テトラアリロキシエタンのようなポリアリルエーテル；N, N'-1, 3-プロピレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-1, 2-メチレンビス(N-ビニルアセトアミド)のようなN, N'-低級アルキレンビス(N-ビニルカルボン酸アミド)などが挙げられる。これらの単量体は、単独または2種以上を組み合わせる使用することができる。また、上記の様に(A)、(B)として架橋性を有するモノマーを用いた場合には使用しなくともよい。

【0017】

本発明では、(A)または(B)のモノマーを、架橋ポリマーの製造に使用するモノマー全量に対して、それぞれ5質量%~100質量%使用するのが好ましい。特に好ましくは、10質量%~100質量%であり、より好ましくは15質量%~100質量%である。

【0018】

本発明の架橋度は、

$$\begin{aligned} & (\text{架橋形成性ビニル系モノマーの合計質量} / \text{全モノマーの合計} 100 \text{ 質量}) \times 100 \\ & = \text{架橋度} (\%) \end{aligned}$$

で表す。ここに架橋形成性ビニル系モノマーとは、上記のように重合性炭素炭素二重結合(すなわち、エチレン性の二重結合)を二つ以上有するモノマーであり、架橋形成性ビニル系モノマーの合計質量とは、(A)、(B)で架橋性を有するモノマーと架橋性ビニル系モノマー(C)のモノマーの合計量である。本発明では、架橋度が1%以上であることが好ましい。より好ましくは、20%以上。殊更好ましくは30%以上である。上限は、100%であっても構わない。架橋度が1%より低いと架橋ポリマーの強度が弱くなり好ましくない。

【0019】

本発明では、(A)、(B)、(C)以外にそれらと共重合可能な(D)非架橋性のビニルモノマーを使用することもできる。

【0020】

(D) 非架橋性ビニルモノマーの具体例としてはスチレン、*o*-、*m*-、*p*-メチルスチレン、ビニルナフタレン、4-ビニルピリジンのようなビニル芳香族系単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸エステル系単量体；エチルビニルエーテルのような不飽和エーテル系単量体などが挙げられる。これらを単独、または2種以上を組み合わせる使用とする。

【0021】

本明細書において、「(メタ)アクリ」は、「アクリ」または「メタクリ」を意味する。

【0022】

本発明における重合法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの通常

のラジカル重合により実施することができる。以下に代表例として水性懸濁重合で球状粒子を作る場合について説明するが、この方法に限定されるものではない。

【0023】

水性懸濁重合に用いる油層の調製は、モノマーと溶媒または分散媒との混合物に、重合開始剤を添加して行う。

【0024】

溶媒または分散媒は、生成する架橋共重合体粒子を多孔性にする目的でモノマー混合物に添加される。その種類は、塊状重合などのように水を媒体に用いない場合には特に限定されないが、水性懸濁重合などのように水を媒体に用いる場合には、水に難溶性の有機化合物が好ましい。その具体例として、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、酢酸ブチル、フタル酸ジブチル、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、1-ドデカノール、非架橋ポリスチレンなどが挙げられる。これらの溶媒または分散媒は、単独でまたは2種以上組み合わせたそれらの混合物として使用することができる。

【0025】

これらの組み合わせを、特に選択したモノマーとの親和性によって決定することにより、架橋ポリマーのBET比表面積を制御することができる。すなわち選択した単量体と親和性の高いものを組みあわせることにより、BET比表面積を高めることができる。吸着速度を考えた場合には、得られた架橋ポリマーのBET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上あることが望ましく、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上あることが望ましい。このように本発明の架橋ポリマーは、そのBET比表面積が高く、多孔質のポリマーとなっていることの現れである。

【0026】

また、これらの溶媒または分散媒の添加量は、単量体の総量に対して10～300質量%、好ましくは30～200質量%、より好ましくは40～150質量%である。添加量が10質量%未満だと、多孔共重合体粒子の多孔性が不十分になるため好ましくなく、300質量%を超えた場合は、多孔共重合体粒子の物理的強度が不十分になるため好ましくない。

【0027】

重合開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)のようなアゾ系化合物; 過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過安息香酸-*t*-ブチル、メチルエチルケトンペルオキシドのような有機過酸化物など一般に使用される重合開始剤が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用して使用する。用いる重合開始剤の濃度は、単量体の種類などにより適宜決められるものであり一概に規定できないが、単量体の総量に対して0.1～5質量%が好ましく用いられる。

【0028】

水相の調整には分散安定剤を添加する。用いる分散安定剤として、ポリビニルアルコール、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ゼラチンなどの水溶性高分子化合物が挙げられる。分散安定剤の濃度は、特に限定はないが、水に対して0.1～5質量%が好ましい。また単量体の一部が水相へ溶解するのを防ぐため、水相に塩類を添加するのが好ましい。添加する塩類の例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウムなどが挙げられ、これら塩類は単独でまたは2種以上組み合わせ使用して使用する。用いる塩類の濃度に特に限定はないが、溶解度の許す範囲で、可能な限り高い濃度が好ましい。たとえば、水に対して、塩化ナトリウムであれば1～15質量%、塩化カルシウムであれば1～40質量%である。

【0029】

油相に対する水相の比率が大きすぎると、単量体の一部が水相へ溶解する量が増えてしまい、小さすぎると油滴の合一が起こりやすくなる。そのため、使用する水の質量は、単

量体および、溶媒または分散媒の総量に対して200~1000質量%が好ましい。水性懸濁重合を始める前に油相と水相を混合し、油滴が目的とする粒径（または粒子径）になるように分散させる。分散には、微粒子化用の攪拌翼を付けた攪拌装置、または高速分散機（ホモジナイザー）などを用いることができる。比較的粒径の大きい吸着剤（たとえば固相抽出用）を作るには微粒子化用の攪拌翼を付けた攪拌装置を用い、比較的粒径の小さい吸着剤（たとえば、液体クロマトグラフィー用の吸着剤）を作るには高速分散機（ホモジナイザー）を用いるのがよい。

【0030】

重合反応は、通常の攪拌下において40~100℃の温度範囲で5~16時間行なわれる。

【0031】

以上のようにして得られた共重合体粒子は平均粒径0.1~2000 μm の多孔性粒子である。多孔性共重合体粒子の平均粒径は1~500 μm が好ましく、2~200 μm がより好ましい。平均粒径が0.1 μm より小さい場合は強度が十分でなく、2000 μm を超えると一定重量あたりの吸着速度が下がり、吸着剤としての性能が低下するため好ましくない。

【0032】

このように本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、1種以上の架橋性モノマーを重合させて架橋ポリマーを製造し、その後、フタロシアニン骨格を結合させる。このため、モノマーの種類、組成、重合様式などを適宜調整することにより、多孔性、架橋度も含め、所望する特性のフタロシアニン結合架橋ポリマーを製造することができる。従来の天然高分子、有機ポリマーにフタロシアニンを結合させる場合には、そのような結合様式、結合量、多孔性などの調整には限界があった。

【0033】

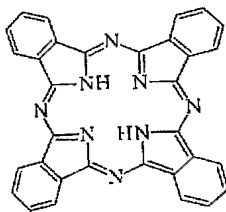
次に上記架橋ポリマーとフタロシアニン骨格とを互いに結合させてフタロシアニン結合架橋ポリマーを製造する。フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの間の反応として、活性水素をもつ基と活性水素と反応する基との反応を利用する。具体的には架橋ポリマーの持っている活性水素をもつ基に対して、フタロシアニン骨格を有しかつ活性水素と反応する基を有する化合物と反応させることにより行うことができる。あるいは、架橋ポリマーの持っている活性水素と反応する基に対して、フタロシアニン骨格を有しかつ活性水素をもつ基を有する化合物と反応させることにより行うこともできる。

【0034】

本発明において「フタロシアニン骨格」とは、次式を核に有する構造をいう。

【0035】

【化1】



【0036】

そのようなフタロシアニン骨格としては、無金属フタロシアニンの他、銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、バナジウム、マンガン、モリブデンなどの金属を含有するフタロシアニンが挙げられる。

【0037】

フタロシアニン骨格を有し、かつ活性水素と反応する基を有する化合物の例としてはジハロゲノトリアジン基を導入したフタロシアニンなどが挙げられ、これは、アミノフタロシアニン化合物とトリアジンの反応、またはフタロシアニンスルホン酸クロライドかフタ

ロシアニンカルボン酸クロライドとアミノトリアジンの反応によって得ることができる。具体的にはフタロシアニンスルホン酸クロライドとして、英国特許 515637 号に記載の方法で製造できる銅フタロシアニンテトラスルホンクロライドと、2-アミノまたは 2-メチルアミノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンを特公昭 34-5436 に記載の方法に従って反応させることにより、ジクロロ-1, 3, 5-トリアジニル基を導入したフタロシアニンが得られる。

【0038】

その他の例として、好ましく用いられるフタロシアニン骨格を有する化合物は、染料工業において反応染料として良く知られているものがある。たとえば、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲノベンゾチアゾールなどの反応基、またはそれらを部分構造として有する反応基が直接または共有結合のスペーサーを介してフタロシアニン核と結合している染料である。

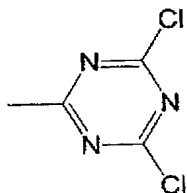
【0039】

具体的には次のような反応基を挙げることができる。

ジハロトリアジン：(ジクロロ-1, 3, 5-トリアジニル)

【0040】

【化2】

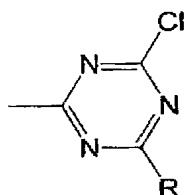


【0041】

モノハロトリアジン：(モノクロロ-1, 3, 5-トリアジニル)

【0042】

【化3】



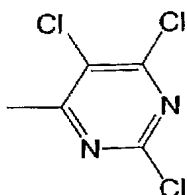
R: 種々の置換基

【0043】

トリハロゲノピリミジン：(2, 4, 5-トリクロルピリミジニル)

【0044】

【化4】



【0045】

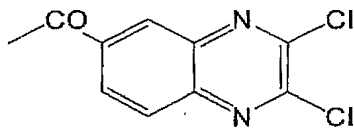
スルファトエチルスルホン：

$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ (β -スルファトエチルスルホニル)

-SO₂CH₂CH₂Cl (β -クロルエチルスルホニル)
ジハロキノキサリン: (2, 3-ジクロルキノキサリン-6-カルボニル)

【0046】

【化5】



【0047】

スルファトエチルスルホンアミド:

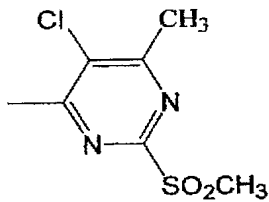
-SO₂NHC₂H₄OSO₃H (β -スルファトエチルアミノスルホニル)

モノまたはジハロピリミジン:

(2-メチルスルホニル-4-メチル-5-クロルピリミジニル)

【0048】

【化6】

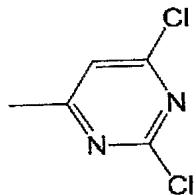


【0049】

(2, 4-ジクロルピリミジニル)

【0050】

【化7】

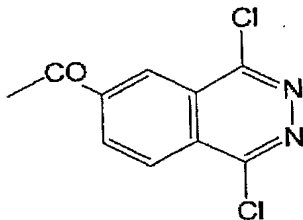


【0051】

ジハロフタラジン: (1, 4-ジクロルフタラジン-6-カルボニル)

【0052】

【化8】

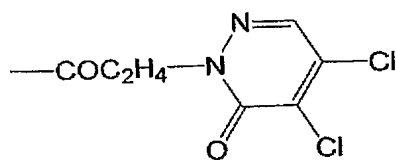


【0053】

ジハロゲノピリダジノン: (4, 5-ジクロル-2, 3-ジヒドロ-6-ピリダジノン-2-プロピオニル)

【0054】

【化9】



【0055】

アクリルアミド:

-NHCOCH₂CH₂OSO₃H (β-スルファトプロピオニルアミド)

-NHCOCH₂CH₂Cl (β-クロルプロピオニルアミド)

ビニルスルホン:

-SO₂CH=CH₂ (ビニルスルホニル)

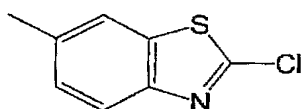
メチロールアミド:

-NHCH₂OH

ハロベンゾチアゾール: (クロルベンゾチアゾリル)

【0056】

【化10】



【0057】

また、スルホン酸クロライド、カルボン酸クロライド、イソシアネートなどの反応基を有し、フタロシアニン骨格を有する化合物もまた活性水素と反応する基を有する化合物に含めることができる。

【0058】

このような反応基を有する反応染料を記載した文献としては、特公昭34-5436号、特公昭35-12780号、特公昭38-5033号、特公昭39-17676号、特公昭40-7782号、特公昭47-1027号公報などを例示することができる。

【0059】

他方、フタロシアニン骨格を有し、かつ、活性水素をもつ基を有する化合物としては、水酸基、アミノ基、チオール基が導入されたフタロシアニンなどが挙げられ、例としてはメチロールアミノ基などの反応基を導入したフタロシアニンなどが挙げられる。

【0060】

フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの反応は、架橋ポリマーが活性水素をもつ基を有する場合は、フタロシアニン骨格を有する化合物として、活性水素をもつ基と反応する基を有する化合物を使用する。なお、この架橋ポリマーは、活性水素をもつ基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いるか、組み合わせて重合して得たものでもよく、また、(C) 架橋性ビニル系モノマー、(D) 非架橋性ビニル系モノマーは用いていないものでもよい。

【0061】

架橋ポリマーが、活性水素と反応する基を有する場合は、フタロシアニン骨格を有する化合物として、活性水素をもつ基を有する化合物を使用する。なお、この架橋ポリマーは、活性水素をもつ基と反応する基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いるか、組み合わせて重合して製造したものでもよく、また、(C) 架橋性ビニル系モノマー、(D) 非架橋性ビニルモノマーは用いていないものでもよい。

【0062】

本発明の架橋ポリマーを製造する際の反応条件としては、一方の活性水素をもつ基と、

他方の活性水素をもつ基と反応する基とが反応する条件であれば特に限定されるものではない。一例として以下に示すような、反応染料で繊維材料を染色する公知方法に準じて行なうことができる。

【0063】

反応染料の具体例としては以下のものが挙げられる。

日本化薬製; KAYACELON REACT TURQUOISE CN-2G、KAYACION TURQUOISE E-NA、KAYACION TURQUOISE P-3GF、クラリアントジャパン製; DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG、DRIMARENE TURQUOISE K-2B CDG、DRIMARENE TURQUOISE CL-B GRAN、ダイスタージャパン製; Remazol Brilliant Green 6B 175%、Remazol Turquoise Blue G 133、住友化学製; Sumifix Supra Turquoise Blue BGF(N)、Sumifix Turquoise G(N) conc.

反応方法としては浸染法や捺染法を用いることができる。
浸染法とは、反応染料の溶液(染液)に被染物を浸し次に弱アルカリ性の溶液に浸して反応を完結させて染色する方法である。染液は水が主な溶媒として用いられる場合が多いが、有機溶媒単独又は水-有機溶媒混合系でもよい。また被染物を染液にパッドして乾燥、アルカリ処理、加熱処理して反応を完結させる、またはアルカリを含んだ染液にパッド、乾燥、加熱処理して反応を完結させるパッド染色法も浸染法の一つとしてあげられる。さらに捺染法とは、浸染法では媒体が溶媒であるのに対し、捺染糊(粘度の大きいコロイド液)を使用して染色を行う方法である。反応染料を用いる場合の捺染糊としては、重曹、尿素などを含むアルギン酸ナトリウム水溶液が使用される場合が多いが、これらは被染物や反応染料の種類によりその処方異なるためこの組成に限定されるものではない。

【0064】

上記の方法により得られる本発明のフタロシアニンが結合した架橋ポリマーにおいて、フタロシアニン骨格と架橋ポリマーの間との結合は、共有結合に加えて他の化学結合を含んでもよいが、好ましくは共有結合のみを介した結合である。フタロシアニンの結合量は、架橋ポリマーの乾燥重量1gに対し、通常、5~1000 μ モルであればよく、製造コストおよび吸着効率からは好ましくは架橋ポリマーの乾燥重量1gあたり10~500 μ モル、さらに好ましくは、架橋ポリマーの乾燥重量1gあたり20~200 μ モルである。このフタロシアニンの結合量が5 μ モル/g乾燥重量未満であると、多環系有機物質に対する吸着量が少なくその効果を発揮することができない。また結合量が多いほどその多環系有機物質に対する吸着量は増加させることができると思われるが、実際に安定的に化学結合できる量は限られる。しかしながら本発明では多孔質ポリマーゲルにフタロシアニンを担持させるため、フタロシアニンの結合量は、増大している。

【0065】

本発明のフタロシアニン結合架橋ポリマーを使用することにより、多環系有機物質をフタロシアニンが結合した架橋ポリマーに選択的に吸着させることができる。特に、多環系有機物質の中でも、3環以上のものに効果的である。

【0066】

従ってこのフタロシアニンが結合した架橋ポリマーへ多環系有機物質を吸着したあと吸着した多環系有機物質を脱着することにより、多環系有機物質を好適に濃縮もしくは分離することができる。たとえば、多環系有機物質を含む気体又は液体中でこのフタロシアニンが結合した架橋ポリマーへ多環系有機物質を吸着した後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することにより、短い溶出時間で、多量の溶媒を用いることなく濃縮もしくは分離を行うことが可能である。

【0067】

具体的には、多環系有機物質を、フタロシアニンが結合した架橋ポリマーに吸着させるには、たとえば多環系有機物質を含有する溶液、特に水溶液にフタロシアニンが結合した

架橋ポリマーを加えた後、通常0～100℃、好ましくは15～30℃で攪拌、振とうなどを行うことにより行われる。またフタロシアニンが結合した架橋ポリマーをカラムに充填しておき、多環系有機物質を含む溶液を通すことにより行うこともできる。さらにフタロシアニンが結合した架橋ポリマーを吸着した多環系有機物質を脱着させるには、溶剤、たとえばメタノール、メタノール塩酸溶液、メタノールアンモニア水溶液などの中性、弱アルカリ性または弱酸性のものを、溶剤の沸点以下の温度で攪拌、振とうすることにより行うことができる。またフタロシアニンが結合した架橋ポリマーをカラムに充填した場合、これらの溶剤を通すことにより行うこともできる。

【0068】

本発明の架橋ポリマーを用いて好適に濃縮もしくは分離することができる多環系有機物質としては、たとえば、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物であり、具体的に下記の化合物が例としてあげられる。ダイオキシシン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ臭化ビフェニル類、多環芳香族炭化水素類（PAHs、ベンゾ（a）ピレンを含む）、Trp-P-1（3-アミノ-1, 4-ジメチル-5H-ピリド〔4, 3-b〕インドール）、Trp-P-2（3-アミノ-1-メチル-5H-ピリド〔4, 3-b〕インドール）、Glu-P-1（2-アミノ-6-メチル-ジピリド〔1, 2-a:3', 2'-d〕イミダゾール）、Glu-P-2（2-アミノ-ジピリド〔1, 2-a:3', 2'-d〕イミダゾール）、アミノ- α -カルボリン（2-アミノ-9H-ピリド〔2, 3-b〕インドール）、アミノメチル- α -カルボリン（2-アミノ-3-メチル-9H-ピリド〔2, 3-b〕インドール）、IQ（2-アミノ-3-メチルイミダゾ〔4, 5-f〕キノリン）、2-AAF（2-アセチルアミノフルオレン）、エチジウムプロマイド、MeIQX（2-アミノ-3, 8-ジメチルイミダゾ〔4, 5-f〕キノキサリン）、9-アミノアクリジン、キナクリン、8-メトキシソラレン、クロルプロマジン、Norharman（ β -カルボリン）などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、これらの多環系有機物質のいくつかは、ヒト、動物にとり変異原性となる物質または発ガン物質であることは、多数の研究の積み重ねで明らかにされてきたことである。ここに「変異原性物質」とは、自然突然変異よりも高頻度で変異を誘発する性質を有する物質をいう。

【0069】

上記の多環系有機物質を含む液体または気体としては、雨水、河川水、湖沼水、上水、下水、工場廃水、海水のような環境水；尿、血液などの体液またはそれらからの分離液や抽出液；植物または動物の組織からの抽出液；焼却炉排気ガス、各種製造設備排気ガス、幹線道路上空捕集大気のような環境大気、あるいは室内大気またはそれらを通気させて得られる吸収液；農産物、水産物、畜産物、加工品などの食品類や嗜好品、またはそれらを溶媒などで抽出した抽出液などから選ばれる1種または2種以上が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0070】

なお、本発明の架橋ポリマーで、フタロシアニン骨格が金属原子を有しない場合には、重金属またはそのイオン、たとえば銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、バナジウム、マンガン、モリブデンの捕捉にも効果がある。

<用途>

上述したように、本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、多孔性となるように重合されて表面積が大きくなり、その結果、吸着容量が増大するほか、細孔内に配置されるフタロシアニン骨格による π 電子相互作用のために特に多環系有機物質の捕捉能が増強される効果が期待できる。さらに架橋構造により、ポリマーの強度が高められ、フタロシアニンの脱離が起こりにくくなることも期待できる。このように、本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、微量に混在する物質、重金属の吸着性能に優れる。

【0071】

本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマー、これを使用する吸着剤もしくは

分離剤または分離用器材、化合物分離用具、可逆的な吸着・脱着の方法は、医薬品・食物の研究開発または品質管理、環境保全の分野において極めて有用である。すなわち環境、食品、嗜好品、生体サンプルなどの中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用である。とりわけ各種の変異原性物質の定性、定量などの微量分析あるいはその除去に広く利用することができる。たとえば河川水中の変異原性物質の定量分析、ビーフエクストラクトからの変異原性物質の除去、尿中の変異原性物質の定量、農産物、水産物、畜産物、加工品といった食品類中の変異原性物質の定量に有用である。また、たばこの煙中に含まれる変異原性物質の除去のための用具、すなわち喫煙フィルター、さらには空気清浄用フィルターなどとして環境衛生分野の公害性または汚染物質の除去器材にも利用できる。

【0072】

本発明の架橋ポリマーを吸着剤として利用する一つの形態に、上記架橋ポリマーの1種類以上をバインダーに保持させて作製する吸着成型体がある。本発明の吸着体として使用する化合物分離用具について以下、説明する。これは本発明の一態様であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0073】

化合物分離用具は、本発明の上記吸着成型体または本発明の架橋ポリマーの1種類以上を、バインダーなしでまたはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉して作ることができる。「吸着剤をバインダーとともに」とは、支持体の中または表面に直接、吸着成型体を作り上げることを示す。以下に各々の作成操作を例示するが、これによって各操作が限定されるものではない。「塗布」とは主に、刷毛のようなもので塗り込めたり、懸濁液に浸した後に引き上げたりする操作をいい、「散布」とは主に、気体、液体または固体に分散させたり、それを吹き付けたりする操作をいう。「充填」とは主に、中空の容器や管にできるだけ隙間なく詰めていく操作、「設置」とは主に、置いたり、留めたり、挟んだり、圧着したり、電着したり、化学結合したりする操作、「挿入」とは主に、差し込んだり、埋め込んだりする操作、「密閉」とは主に、封じ込めたり、閉じ込めたり、覆ったりする操作を意味する。

【0074】

これら化合物分離用具の使用形態に特に限定はないが、たとえば化合物分離用具を用いて溶液中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着または分離することを特徴とする多環系有機物質の処理方法がある。あるいは、化合物分離用具の他の使用態様として、固相抽出用または液体クロマトグラフィー用のカラム、カートリッジ、フィルター、プレート、キャピラリーなどが挙げられる。また支持体の形態を変え、必要に応じてバインダーを併用することにより、たとえば、ガスクロマトグラフィー用のカラムやキャピラリー、薄層クロマトグラフィー用のプレート、固相抽出用のウェルプレートやフィルターなども作ることができる。

【0075】

具体例としては、上下一組のフィルターを有するポリエチレン製などの注射筒型容器（リザーバーと称する）に吸着体を充填して用いることができる。その樹脂製のリザーバーは、有機溶媒に不溶性で、吸着体が試料の濃縮作業中に樹脂製のリザーバーから流れ出たりにしなければよく、その材質、形は特に制限されない。そのようなものとしてたとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの容積1～20 mL、好ましくは3～6 mLのリザーバーに樹脂性のフィルターがセットされたものを挙げることができる。吸着体のリザーバーへの充填量は通常、リザーバーの容積6 mLに対して50～600 mg、好ましくは、200～500 mgとなるように充填する。

【0076】

本発明の架橋ポリマーを適当な支持体に充填することにより、液体クロマトグラフィー用カラムを作製することができる。支持体は有機溶媒に不溶性であり、試料濃縮作業中に吸着剤が漏れ出たりしないものであればよく、その材質と形は特に限定されない。そうした支持体の例として、材質がステンレス、ポリエーテルエーテルケトンなどで、内径1～

20 mm、長さ 5 ~ 500 mm の円筒状空カラムであって、フィルターと配管接続部を備えたエンドフィッティングがカラム両端に接続できるものなど一般に用いられているものを挙げることができる。吸着剤のカラムへの充填は通常の方法に従い、空カラムの両端に隙間ができないように吸着剤の量と充填条件を調節する。

〔発明の効果〕

【0077】

本発明のフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、モノマーの種類、組成、重合条件などを適宜調整することにより、重合度、架橋度、多孔性も含め、所望する特性を備える多孔質架橋ポリマーを得ることができる。本発明に係るフタロシアニン結合架橋ポリマーは、pH などの影響を受けにくく、機械的強度に優れ、各種の物質に対する吸着性能が高い分離剤を与える。さらに本発明によって得られるフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、特に多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

＜比表面積の測定＞

BET 法により、マイクロメリテックス社の ASAP 2010C を用いて、比表面積を測定した。

＜金属含有量の測定＞

試料を硫酸+硝酸により加熱分解した後に、島津製作所製 ICP S-200 を用いた ICP 法により、金属の含有量を定量した。

【実施例 1】

【0078】

銅フタロシアニンが結合した架橋ポリマー 1 の製造

＜反応工程＞

1 L 容量のセパラブルフラスコにイオン交換水 500 mL を入れ、水温が 40℃ になるようにオイルバスに入れて加温した。そこに無水硫酸ナトリウム 25 g を加えて溶解させた後、DRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製反応性銅フタロシアニン染料) 10 g を加えて 40℃ にて 15 分間攪拌した。

【0079】

この溶液に、エチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレートをそれぞれ 30 質量%、70 質量% の割合で重合した架橋ポリマー 30 g を加え、40℃ にて 20 分間攪拌した。さらにそのスラリー液に、無水炭酸ナトリウム 10 g を加えた。このスラリー液を 40℃ にて 15 分間保持した後、80℃ まで 1 分間に 1℃ の速度で上昇させ、さらに 80℃ を 120 分間保持した後、室温まで放冷した。

＜洗浄工程＞

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃青色の粒状物を得た。この濃青色の粒状物をイオン交換水 200 mL に入れて 5 分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計 5 回繰り返した。次にこの濃青色の粒状物をジメチルスルホキシド 100 mL に入れて 5 分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計 5 回繰り返した。次いでこの濃青色の粒状物をメタノール 200 mL に入れて 5 分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計 3 回繰り返した。次にこの濃青色の粒状物をメタノール+30 質量% アンモニア水の混合溶液 (メタノール 50 容量% 対 アンモニア水 1 容量%) 200 mL に入れて 5 分間攪拌した後、吸引ろ過した。さらにこの濃青色の粒状物をメタノール 200 mL に入れて 5 分間攪拌した後、吸引ろ過した。

＜乾燥工程＞

洗浄工程を終えた濃青色の粒状物を 70℃ にて 10 時間減圧下にして乾燥させ、淡青色の粒状物を 28 g 得た。

【0080】

この粒状物は、銅フタロシアニンを粒状物 1 g あたり 28μ モル含有しており、BET 表面積は、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【実施例 2】

【0081】

銅フタロシアニンが結合した架橋ポリマー 2 の製造

<反応工程>

架橋ポリマーとしてジビニルベンゼン、グリセリンジメタクリレート、N-ビニルアセトアミドをそれぞれ 55 質量%、20 質量%、25 質量%の割合で重合したもの 30 g を使用した以外は、実施例 1 と同様な方法で DRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料) と反応させた。

<洗浄工程>

洗浄工程は実施例 1 と同様に行った。

<乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃青色の粒状物を 70°C にて 10 時間減圧下にして乾燥させ、濃青色の粒状物を 28.5 g 得た。

【0082】

この粒状物は、銅フタロシアニンを粒状物 1 g あたり 19μ モル含有しており、BET 表面積は、 $504 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【実施例 3】

【0083】

ニッケルフタロシアニンが結合した架橋ポリマー 3 の製造

<反応工程>

DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG (クラリアントジャパン社製の反応性ニッケルフタロシアニン染料) を DRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料) のかわりに使用した以外は、実施例 1 と同様な方法で、エチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレートをそれぞれ 30 質量%、70 質量%の割合で重合した架橋ポリマー 30 g と反応させた。

<洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃緑色の粒状物を得た。その後の洗浄工程は実施例 1 と同様に行った。

<乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃緑色の粒状物を 70°C にて 10 時間減圧下にして乾燥させ、濃緑色の粒状物 28.7 g を得た。

【0084】

この粒状物はニッケルフタロシアニンを粒状物 1 g あたり 13μ モル含有しており、BET 表面積は、 $42 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【実施例 4】

【0085】

ニッケルフタロシアニンが結合した架橋ポリマー 4 の製造

<反応工程>

DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG (クラリアントジャパン社製の反応性ニッケルフタロシアニン染料) を DRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料) のかわりに使用した以外は、実施例 1 と同様な方法で、ジビニルベンゼン、グリセリンジメタクリレート、N-ビニルアセトアミドをそれぞれ 55 質量%、20 質量%、25 質量%の割合で重合した架橋ポリマー 30 g と反応させた。

<洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃緑色の粒状物を得た。その後の洗

浄は、実施例1の洗浄工程と同様に行った。

＜乾燥工程＞

洗浄工程を終えた濃緑色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、濃緑色の粒状物を28.7g得た。

【0086】

この粒状物は、ニッケルフタロシアニンを粒状物1gあたり13μモル含有しており、のBET表面積は、508m²/gであった。

【実施例5】

【0087】

容量比（キャパシティーファクター）K'の測定

液体クロマトグラフィーにおいて、充填剤への保持の大きさを表す指標として、容量比（キャパシティーファクター）K'が知られている。このK'は、カラムサイズ、流速などに無関係な値である。すなわち、

$$K' = (T_r - T_o) / T_o$$

K' : キャパシティーファクター（容量比）

T_r : 目的成分の保持時間

T_o : 充填剤に全く保持されない成分の溶出時間

実施例1～4にて製造した金属フタロシアニンが結合した架橋ポリマー1～4について、K'を測定した。

【0088】

実施例1～4にて製造した金属フタロシアニンが結合した架橋ポリマーをスラリー法によりPee k（ポリエーテルエーテルケトン）カラム（内径4.6mm、長さ10mm）に充填した。被検物質として、ベンゼン（50ppm）、アントラセン（0.5ppm）、およびトリフェニレン（0.5ppm）を、アセトニトリル/水混合液（アセトニトリル/水=7/3（容量比））に溶解して、前記括弧内の濃度に調整した液について、以下の条件でHPLC分析を行った。なお、それぞれの濃度は重量で表したppmである。

HPLC分析条件：

カラム；Pee k（ポリエーテルエーテルケトン）カラム（内径4.6mm、長さ10mm）1本、サンプルループ；5μL、移動相；アセトニトリル/水=7/3（容量比）、流速；0.3mL/min、カラムオープン温度；40℃、検出波長；254nm。なお、本来、上記K'式のT_oとして充填剤に全く保持されない成分を選択すべきであるが、今回はベンゼンを指標とした。

【0089】

HPLCにて得られたリテンションタイムより、それぞれの化合物についてK'を計算した。その結果を表1～4に示した。

【0090】

また、比較例として、フタロシアニンを結合していない架橋ポリマーを用い、これを上記と同様のPee kカラムに充填し、上記と同様にHPLC分析を行った。得られたリテンションタイムより、それぞれの化合物についてK'を計算した。その結果を併せて表1～4に示した。

【0091】

表1～4より、金属フタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、フタロシアニンを結合していない架橋ポリマーに比してアントラセンおよびトリフェニレンのK'が大きいことがわかる。このように、本発明のフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、固相抽出に用いた場合には、環境中に含まれる上記多環系有機物質をより選択的、迅速に脱着することができる。またHPLCなどのクロマトグラフィーに用いた場合には、より迅速に分析を行うことができる。

【0092】

【表1】

表1

| HPLC 被検物質 | 架橋ポリマー1 | | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー1 (実施例1) | |
|--------------|--------------|------|----------------------------|------|
| | Rt. (保持時間) 分 | K' | Rt. (保持時間) 分 | K' |
| ベンゼン | 1.53 | 0.00 | 1.50 | 0.00 |
| アントラセン | 1.57 | 0.03 | 1.68 | 0.12 |
| トリフェニレン | 1.55 | 0.01 | 3.43 | 1.29 |

【0093】

【表2】

表2

| HPLC 被検物質 | 架橋ポリマー2 | | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー2 (実施例2) | |
|--------------|--------------|------|----------------------------|-------|
| | Rt. (保持時間) 分 | K' | Rt. (保持時間) 分 | K' |
| ベンゼン | 2.00 | 0.00 | 1.88 | 0.00 |
| アントラセン | 6.14 | 2.07 | 6.48 | 2.45 |
| トリフェニレン | 11.00 | 4.50 | 22.90 | 11.18 |

【0094】

【表3】

表3

| HPLC 被検物質 | 架橋ポリマー3 | | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー3 (実施例3) | |
|--------------|--------------|------|----------------------------|------|
| | Rt. (保持時間) 分 | K' | Rt. (保持時間) 分 | K' |
| ベンゼン | 1.53 | 0.00 | 1.57 | 0.00 |
| アントラセン | 1.57 | 0.03 | 1.69 | 0.08 |
| トリフェニレン | 1.55 | 0.01 | 3.84 | 1.45 |

【0095】

【表4】

表4

| HPLC 被検物質 | 架橋ポリマー4 | | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー4 (実施例4) | |
|--------------|--------------|------|----------------------------|------|
| | Rt. (保持時間) 分 | K' | Rt. (保持時間) 分 | K' |
| ベンゼン | 2.00 | 0.00 | 1.93 | 0.00 |
| アントラセン | 6.14 | 2.07 | 6.23 | 2.23 |
| トリフェニレン | 11.00 | 4.50 | 21.16 | 9.96 |

【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】

本発明の架橋ポリマーは、架橋性モノマーを1種以上用いて重合させた後にフタロシアニン骨格を好ましくは共有結合させてなる架橋ポリマーである。その架橋度は1%以上である。これを吸着剤として使用することにより溶液中に混在する多環系有機物質を選択的に吸着、脱着あるいは分離することができる。

【効果】

本発明のフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。したがって、本発明の架橋ポリマーは、環境、食品、嗜好品、生体サンプルなどの中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用であり、変異原性物質の定性、定量あるいはその除去に広く利用することができる。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 4 2 5 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社